## **PCT**

#### WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT).

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

G02F 1/1337, 1/139, G02C 7/10, A61F 9/06

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: W

WO 98/19207

A1

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

7. Mai 1998 (07.05.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/05749

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Oktober 1997 (17.10.97)

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

196 44 726.7

28. Oktober 1996 (28.10.96) DE

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser GB JP US): CARL ZEISS [DE/DE]; D-89518 Heidenheim (DE).

(71) Anmelder (nur für GB JP): CARL-ZEISS-STIFTUNG handelnd als CARL ZEISS [DE/DE]; D-89518 Heidenheim (DE)

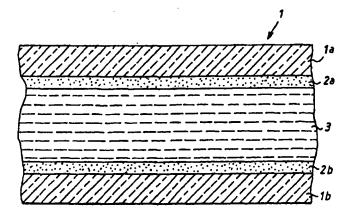
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Albert [DE/DE]; Frühlingstraße 2, D-73447 Oberkochen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CARL ZEISS; Bäckmann, Volker, Patentabteilung, D-73446 Oberkochen (DE).

(54) Title: TRANSPARENT BODY

(54) Bezeichnung: DURCHSICHTKÖRPER



(57) Abstract

The invention relates to a transparent body comprising two attaching external transparent bodies which surround a volume of liquid crystals placed between them and intercalated colorants (guest-host cells), having an orientation layer of organic molecules or polymers respectively on the inner surface of the attaching bodies. According to the invention, the orientation layers consist of photochromic molecules or polymers, which regulate the liquid crystal volume following the command-surface effect (specially with cis-trans isomerization). Colorant molecules have also been dissolved in the liquid crystals. Said molecules match the sunlight spectrum and the visual spectral sensitivity of the human eye or the spectral sensitivity of an apparatus placed behind the transparent body.

#### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Durchsichtkörper mit zwei äußeren transparenten Abschlußkörpern, welche ein zwischen ihnen angeordnetes Volumen mit Flüssigkristallen und eingelagerten Farbstoffen umschließen (Guest-Host-Zelle), und jeweils einer Orientierungsschicht aus organischen Molekülen bzw. Polymeren auf der inneren Oberfläche der Abschlußkörper. Erfindungsgemäß sind die Orientierungsschichten aus photochromen Molekülen bzw. Polymeren aufgebaut, welche nach dem Command-Surface-Effekt (insbesondere mit Cis-Trans-Isomerisierung) das Volumen der Flüssigkristalle schalten. Außerdem sind in den Flüssigkristallen Farbstoffmoleküle gelöst, welche auf das Sonnenlichtspektrum und der visuellen Spektralempfindlichkeit des menschlichen Auges bzw. auf die Spektralempfindlichkeit eines Gerätes hinter den Durchsichtkörpern abgestimmt sind.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| AL | Albanien                     | ES | Spanien                     | LS | Lesotho                     | SI | Slowenien              |
|----|------------------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------|----|------------------------|
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                    | LT | Litauen                     | SK | Slowakei               |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                  | LU | Luxemburg                   | SN | Senegal                |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                       | LV | Lettland                    | SZ | Swasiland              |
| AZ | Aserbaidschan                | GB | Vereinigtes Königreich      | MC | Мопасо                      | TD | Tschad                 |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                    | MD | Republik Moldau             | TG | Togo                   |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                       | MG | Madagaskar                  | TJ | Tadschikistan          |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                      | MK | Die ehemalige jugoslawische | TM | Turkmenistan           |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                |    | Republik Mazedonien         | TR | Tůrkei                 |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungam                       | ML | Mali                        | TT | Trinidad und Tobago    |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                      | MN | Mongolei                    | UA | Ukraine                |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                      | MR | Mauretanien                 | UG | Uganda                 |
| BY | Belarus                      | IS | Island                      | MW | Malawi                      | US | Vereinigte Staaten von |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                     | MX | Mexiko                      |    | Amerika                |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                       | NE | Niger                       | UZ | Usbekistan             |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                       | NL | Niederlande                 | VN | Vietnam                |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                 | NO | Norwegen                    | YU | Jugosławien            |
| C1 | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik | NZ | Neuseeland                  | ZW | Zimbabwe               |
| CM | Kamerun                      |    | Korea                       | PL | Polen                       |    |                        |
| CN | China                        | KR | Republik Korea              | PT | Portugal                    |    |                        |
| CU | Kuba                         | KZ | Kasachstan                  | RO | Rumanien                    |    |                        |
| CZ | Tschechische Republik        | LC | St. Lucia                   | RU | Russische Föderation        |    |                        |
| DE | Deutschland                  | LI | Liechtenstein               | SD | Sudan                       |    |                        |
| DK | Dänemark                     | LK | Sri Lanka                   | SE | Schweden                    |    |                        |
| EE | Estland                      | LR | Liberia                     | SG | Singapur                    |    |                        |

#### Beschreibung:

### Durchsichtkörper

Die Erfindung betrifft Durchsichtkörper mit zwei äußeren transparenten Abschlußkörpern, welche ein zwischen ihnen angeordnetes Volumen mit Flüssigkristallen und eingelagerten Farbstoffen umschließen, und jeweils einer Orientierungsschicht aus organischen Molekülen bzw. Polymeren auf der inneren Oberflächen der Abschlußkörper.

Durchsichtkörper mit dazwischenliegenden Flüssigkristallen sind bestens bekannt und werden insbesondere bei LCD-Bildschirmen eingesetzt. Es ist aber auch bekannt, derartige Durchsichtkörper in Scheiben von Gebäuden, Autos, Zügen Flugzeugen sowie in Sonnenbrillen einzusetzen. Die Durchsichtkörper werden bei Sonnenbrillen dazu eingesetzt, bei sich verändernden Lichtverhältnissen ihre Transmission zu verändern, um so daß Auge vor zu starker Bestrahlung zu schützen.

Es sind Sonnenbrillen bekannt, welche den elektrochromen Effekt ausnutzen und eine Batterie als Spannungsquelle benötigen.

Auch sind Sonnenbrillen bekannt, welche den elektrooptischen Effekt von Flüssigkristallen (LC oder FK) ausnutzen. Da dabei kleinere Spannungen und Leistungen ausreichen als beim elektrochromen Effekt reicht die Energieversorgung durch eine oder mehrere Photozellen aus. Um den sichtbaren Teil des Spektrums des Sonnenlichtes zu schwächen, müssen mehrere Farbstoffe in eine LC-Matrix (Guest-Host-Prinzip/Zelle) eingelagert werden. Die Anlegung einer Spannung führt zu einer Umorientierung der LC-Moleküle von homogen planar nach homöotrop (oder umgekehrt, je nach Zelltyp), wobei durch die Wechselwirkung mit den LC-Molekülen die Farbstoffe ebenfalls in ihrer räumlichen Lage verändert werden. Dadurch verändert sich die Absorption der Zelle. Dies ist das bekannte elektrooptische Prinzip der Guest-Host-Zelle. Die Orientierungsschichten sind

entweder aus Polymeren (z.B. Polymid) aufgebaut, wobei durch Bürsten eine Vorzugsrichtung erzeugt wird, oder aus organischen Molekülen, welche (sich von selbst) senkrecht bzw. mit einem Neigungswinkel zur Oberfläche ausgerichtet sind.

Ganz ohne Spannungs- und Energieversorgung kommen phototrope Gläser aus. die Sonneneinstrahlung bewirkt dabei durch den photochromen Effekt eine photochemische Änderung im Volumen der Gläser, die sich in der Veränderung der Absorption äußert.

Aus der US 5.211.876 ist eine Flüssigkristallanordnung für eine Windschutzscheibe oder ein Sonnendach eines Autos bekannt, welche eine zusätzliche Spannungsquelle zur Änderung der Transmission benötigen.

Aus der US 5.298.732 ist eine Windschutzscheibe für einen Personenkraftwagen bekannt, bei welcher mit einer LCD-Anordnung ein transmissionsverringernder Bereich nur zwischen Autofahrer und Sonne erzeugt wird. Auch hier wird eine zusätzliche Spannungsquelle zur Änderung der Transmission benötigt.

Aus der US 4.765.977 und der US 5.041.244 sind Flüssigkristalllinsen für Sonnenbrillen bekannt, welche eine zusätzliche Spannungsquelle zur Änderung der Transmission benötigen.

Es ist die Aufgabe der Erfindung einen Durchsichtkörper zu schaffen, welcher mittels Flüssigkristallen bei (insbesondere natürlicher Lichteinstrahlung, bzw. Sonnenlichteinstrahlung) eine Transmissionsänderung auch ohne das Anlegen einer Spannung oder eines Stromes sowie ohne die zwingende Notwendigkeit von elektronischen Bauteilen bewirkt.

Diese Aufgabe wird erfüllt durch den kennzeichnenden Teil des ersten Patentanspruchs.

Die Erfindung basiert im wesentlichen auf eine Kombination von Guest-Host-Zellen mit Orientierungsschichten, die den Command-Surface-Effekt zeigen. Durch Lichteinstrahlung wird dabei die

Ausrichtung der Orientierungsschicht verändert. Dadurch ändert sich die Orientierung der Flüssigkristalle und der Farbstoffe. Dies bewirkt eine Veränderung der Transmission. Dieser Vorgang ist reversibel.

Der prinzipielle Effekt der "command surface" wurde bereits 1989 von T.Seki und K.Ichimura publiziert. Zahlreiche weitere Publikationen wurden danach zu diesem Effekt veröffentlicht (z.B. T.Seki, K.Ichimura, Thin Solid Films 179(1989)77; K.Aoki, A.Hosoki, K.Ichimura, Langmuir 8(1992)1007; Dissertation von M.Büchel an der Universität Mainz von 1995; usw.). In der Publikation von T.Seki et al., Langmuir 1993, Vol.9, 211-218 ist erwähnt, daß die Orientierung der command-surface-Schicht durch Beimischung von einem Farbstoff nachgewiesen wurde.

Der erfindungsgemäße Durchsichtkörper besitzt zwei äußere transparente Schalen als Abschlußkörper, wobei auf mindestens einer der beiden Schalen vorzugsweise auf deren äußeren Seite die Schalenkrümmung eine optische Wirkung erzeugen kann (aber nicht muß, siehe Sonnenbrillen).

Zwischen diesen beiden Schalen, welche in einem gewissen Abstand zueinander angeordnet sind, befindet sich ein Volumen. In diesem Volumen sind Flüssigkristalle und eingelagerte Farbstoffe enthalten, welche durch die beiden Schalen vor dem Auslaufen gehindert werden.

Auf der inneren Oberfläche der beiden Schalen ist jeweils eine Orientierungsschicht aus organischen Molekülen bzw. Polymeren angebracht, welche in direktem Kontakt zu den Flüssigkristallen steht.

Die Orientierungsschichten sind dabei erfindungsgemäß aus photochromen Molekülen bzw. Polymeren, welche nach dem Command-Surface-Effekt das Volumen der Flüssigkristalle schalten. Dies sind insbesondere Moleküle und Polymere mit Cis-Trans-Isomerisierung. Weiterhin erfindungsgemäß sind in den Flüssigkristalle Farbstoffmoleküle gelöst, welche auf das

Sonnenlichtspektrum und der visuellen Spektralempfindlichkeit des menschlichen Auges oder auf die Spektralempfindlichkeit eines Gerätes hinter dem Durchsichtkörper abgestimmt sind.

Durch diese erfindungsgemäße Kombination lassen sich sonnenempfindliche Durchsichtkörper (Sonnenbrillenlinsen, Scheiben für verschiedene Fahrzeuge oder Gebäude, usw.) schaffen, welche gegenüber den bisher bekannten Lösungen sehr viel weniger aufwendig sind

Es ist vorteilhaft zwischen der transparenten leitenden Elektrode und der Orientierungsschicht eine Isolationsschicht angeordnet. Diese Isolationsschicht ist vorzugsweise aus SiO<sub>2</sub> aufgebaut.

Die Orientierungsschicht ist vorzugsweise aus Azobenzolen oder stilbenhaltigen Molekülen (oder Polymeren) aufgebaut.

Die Flüssigkristalle sind vorzugsweise nematischen Flüssigkristalle.

Die Abschlußkörper bestehen vorzugsweise aus Kunststoff oder aus Glas.

Es ist vorteilhaft, wenn unterhalb der Orientierungsschicht eine Kopplungsschicht mit Ankergruppen angebracht ist. Dadurch wird die Orientierungsschicht sicherer an den Schalen des Durchsichtkörpers verankert.

Das bevorzugte Einsatzgebiet der Durchsichtkörper ist dessen Verwendung als eine Linse für eine Sonnenbrille.

Die Erfindung im folgenden in beispielhafterweise anhand von Zeichnungen erläutert, wobei weitere wesentliche Merkmale sowie dem besseren Verständnis dienende Erläuterung und Ausgestaltungsmöglichkeiten des Erfindungsgedankens beschrieben sind.

Dabei zeigen:

Figur 1 einen ersten erfindungsgemäßen Durchsichtkörper; und

Figur 2 eine weitere Variante eines erfindungsgemäßen Durchsichtkörpers.

Die in den Figuren 1 und 2 dargestellten Durchsichtkörper sind rein theoretisch gezeichnet, sodaß die dargestellten größenverhältnisse mit den realen Größenverhältnissen in keiner Beziehung stehen. Die Durchsichtkörper können im Anwendungsfall insbesondere Linsen für Sonnenbrillen, Fenster für Gebäude, Autos, Züge, Flugzeuge usw. sein, wobei die Linsen insbesondere eine oder auch keine dioptrische Wirkung besitzen können.

Der Aufbau der Durchsichtkörper ist schnell erläutert. Der in der Figur 1 dargestellt erste erfindungsgemäße Durchsichtkörper (1) zeigt eine realisierbare Minimallösung. Er besitzt zwei, einen Hohlraum schaffende Deckschichtkörper (1a, 1b), welche aus einem transparenten harten oder weichen Material bestehen. Dieses Material kann z.B. Glas sein, auf welches man mittels Chemisorption oder der Langmuir-Blodgett-Technik die commandsurface-Schichten aufbringen kann. Auf Kunstoff ist die Aufbringung ebenfalls mittels der Langmuir-Blodgett-Technik möglich. Man kann aber auch insbesondere auf Kunststoffen erst eine dünne SiO<sub>2</sub>-Schicht aufbringen, auf welchen die commandsurface-Schichten aufgebracht werden können.

Auf der inneren Oberfläche dieser Deckschichtkörper (1a, 1b) ist jeweils eine Orientierungsschicht (2a, 2b) angebracht. Der Hohlraum zwischen den beiden Deckschichtkörpern (1a, 1b) mit der Orientierungsschicht (2a, 2b) auf seiner inneren Oberfläche ist mit stäbchenförmigen Flüssigkristallen (3) aufgefüllt, welche eine Farbstoff-Beimischung nach dem Stand der Technik aufweisen, so daß das Guest-Host-Prinzip verwendet wird.

Die Orientierungsschicht (2a, 2b) ist der wesentliche Bestandteil der Erfindung. Sie besteht aus Molekülen, welche

sich unter dem Einfluß von UV-Strahlung einer Cis-Trans-Isomerisierung unterliegen und sich somit geometrisch verändern. Die geometrische Veränderung führt dabei zu einer Lageveränderung der an der Orientierungsschicht (2a, 2b) anliegenden Flüssigkristalle (3), was letzendlich zu einer Lageanpassung aller Flüssigkristalle (3) zwischen den beiden Orientierungsschichten (2a, 2b) führt. Die Umschaltgeschwindigkeit einer derartigen Orientierungsschicht (2a, 2b) liegt bei den bisher bekannten Molekülen derzeit im Sekunden/Minuten-Bereich und ist abhängig von der Länge der Moleküle (je länger die Moleküle sind, umso schneller gehen sie von dem einen Zustand in den anderen Zustand über). Als Moleküle für die Orientierungsschicht (2a, 2b) kommen photochrome Moleküle mit der oben beschriebenen Isomerisierung in Frage. Beispielhaft seien hier Azobenzole und Stilbene genannt.

Bei dem Command-Surface-Effekt befindet sich jeweils eine Lage eines Moleküls oder Polymers (z.B. Azobenzol) auf dem Trägersubstrat (1a, 1b). Die Orientierungsschicht (2a, 2b) und mit ihm der Flüssigkristall (3) ändert seine Orientierung von der homöotropen Phase im trans-Zustand in die homogen planare Phase im cis-Zustand, die entlang der Übertragungsrichtung orientiert ist, bei der Verwendung von Azobenzol-Molekülen in der Orientierungsschicht (2a, 2b) bei einer Bestrahlung mit der Wellenlänge von ungefähr 360nm. Die entgegengerichtete Orientierungsänderung erfolgt bei einer Bestrahlung mit der Wellenlänge von ungefähr 440nm. Durch Modifikation der Azobenzolderivate (insbesondere durch push-pull Gruppen) können aber diese Absorptionsbereiche (zu größeren Wellenlängen) verschoben werden.

In der Figur 2 ist eine weitere Variante des erfindungsgemäßen Durchsichtskörpers (1') dargestellt, welcher aber zwischen den beiden Deckschichtkörpern (la', lb') einen sehr viel komplizierteren Schichtaufbau besitzt.

Bei dem in der Figur 2 dargestellten Durchsichtkörper (1') sind auf den inneren Oberflächen der Deckschichtkörper (1a', 1b') zuerst eine transparente Elektrode (5a, 5b) (z.B. ein Indium-Zinn-Oxid, auch ITO genannt) aufgebracht. Darauf ist eine Isolierschicht (4a, 4b) (z.B. aus SiO<sub>2</sub>) abgeschieden, welche aber nicht zwingend ist. Es folgt die Orientierungsschicht (2a', 2b'), welche aus den bereits beschriebenen Molekülen aufgebaut ist. Zwischen Orientierungsschicht (2a', 2b') und Isolierschicht (4a, 4b) bzw. Elektrode (5a, 5b) kann aber auch noch eine Kopplungsschicht (in der Figur nicht dargestellt) aufgebracht sein. Zwischen den beiden Orientierungsschichten (2a', 2b') befinden sich die Flüssigkristalle (3') mit der Farbstoff-Beimischung (Guest-Host-Prinzip).

Mit dieser Anordnung ist auch zusätzlich eine Transmissionsänderung des Durchsichtkörpers durch eine Energieund Spannungsversorgung möglich, welche dann sinnvoll ist, wenn die benötigten Umschaltwellenlängen (z.B. durch Scheiben) nicht mehr zur Verfügung stehen. Dadurch können die Durchsichtkörper dann auch als Sonnenbrillenlinsen hinter Scheiben (z.B. in einem Gebäude oder in einem Auto) verwendet werden.

Wie schon erwähnt, zeichnet sich die Erfindung durch eine Kombination des Guest-Host-Prinzips mit dem Command-Surface-Effekt aus. Dabei wird aber nicht das Volumen der Flüssigkristallzelle photochemisch verändert, wie dies bei phototropen Gläsern der Fall ist, sondern nur die Orientierungsschicht zwischen den Deckschichtkörpern und den Flüssigkristallen, wobei gegebenenfalls auch eine Elektrode zwischen der Orientierungsschicht und den Deckschichtkörpern angebracht sein kann. Die Orientierungsschicht gibt dabei den Flüssigkristallen eine einheitliche Ausrichtung. Von einigen speziellen, oben beschriebenen Orientierungsschichten ist bekannt, daß sie durch Belichtung im UV ihre chemische und physikalische Struktur ändern und eine Flüssigkristallzelle von homöotrop nach homogen planar schalten können und somit einen Command-Surface-Effekt auslösen können.

Der Vorteil der erfinderischen Lösung, insbesondere auch für Sonnenbrillen, ist das Fehlen bzw. das nicht zwingend Vorhandensein jeglicher Spannungsversorgung und Elektronik. Außerdem wird nur eine extrem dünne Schicht photochemisch verändert, während das Volumen der Flüssigkristallzelle nicht photochemisch belastet wird.

Bei der Auswahl geeigneter Moleküle für den Aufbau der Orientierungsschichten für die erfindungsgemäßen Durchsichtkörper ist insbesondere deren Langzeitstabilität, Schaltgeschwindigkeit und die Wellenlängenabhängigkeit der Cistrans-Isomerisierung zu berücksichtigen.

Die Änderung der Transmission bei den erfindungsgemäßen

Durchsichtkörpern liegt bei kleiner als 40 % (25-30 % sind aber sicher) mit einer maximalen Transmission von ungefähr 75 % und weniger.

Als photochrome Moleküle für die Anwendung als "command surface layer" kommen Moleküle in Frage, die bei Bestrahlung eine Cis-Trans-Photoisomerisierung zeigen, die mit einer Änderung der Geometrie des Moleküls verbunden ist. Die bekanntesten Beispiele sind die Stilbenderivate und die Azobenzolderivate.

#### Stilbenderivat:

R1-Benzolring mit Kohlenstoffatom an (über Doppelbindung) Kohlenstoffatom an Benzolring-R2

#### Azobenzolderivat:

R1-Benzolring mit Stickstoffatom an (über Doppelbindung) Stickstoffatom an Benzolring-R2

Die Kopplungsschicht zwischen der Oberfläche und der photochromen Funktion ist typischerweise in das Gesamtmolekül integriert (das  $R_1$  in der obigen Nomenklatur). Man spricht daher auch nicht unbedingt von einzelnen Schichten, sondern von "Funktionen", die in einem Molekül integriert sind. Im

allgemeinen haben die Moleküle den folgenden schematischen Aufbau:

Kopfgruppe, photochrome Gruppe, Spacer, Ankergruppe.

Die Ankergruppe verbindet das Molekül mit der Substratoberfläche. Der Spacer trennt die photochrome Gruppe von der Oberfläche (da diese Gruppe Platz braucht, um die Isomerisierung durchführen zu können). Die Kopfgruppe ist das freie Ende des Moleküls. Dieses dient dazu, den photochromen Gruppen Platz zu schaffen und die Anbindung an die Flüssigkristalle in der Zelle zu gewährleisten.

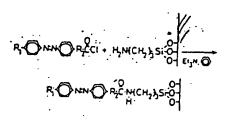
Die einfachste Art der Kopfgruppe sind Alkylketten unterschiedlicher Länge, n. Der Spacer ist im einfachsten Fall ebenfalls eine Alkylkette der Länge m. Die Chemie des Systems verlangt oft nach einer Alkoxy-Gruppe als Kopfgruppe. Die Ankergruppe kann chemisch an die Oberfläche (typischerweise Glas, Quarz, Silica) gebunden werden. Dies geschieht etwa durch Silanverbindungen:

Tabelle von Azobenzene-Carboxylic-Säuren

| R <sub>1</sub> —N = | _ NR <sub>2</sub> - | СООН |
|---------------------|---------------------|------|
| <br>R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>      | mp   |
| <br>                |                     |      |

|        | R <sub>1</sub>                   | R <sub>2</sub>                    | mp, °C  |
|--------|----------------------------------|-----------------------------------|---------|
| Azc-1  | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>   | O(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>  | 144-146 |
| Azc-2  | C8H17                            | O(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>  | 142-143 |
| Azc-3  | Н                                | O(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>  | 196-197 |
| Azc-4  | CI                               | O(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>  | 165-169 |
| Azc-5  | Н                                | O(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>  | 143-145 |
| Azc-6  | СН30                             |                                   | . >300  |
| Azc-7  | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O |                                   | 278-282 |
| Azc-8  | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>   | O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>  | 162-162 |
| Azc-9  | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>   | O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>  | 150-159 |
| Azc-10 | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>   | OCH <sub>2</sub>                  | 189-191 |
| Azc-13 | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>   | O(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> | 106-108 |

Dazu muß uner Umständen das Substrat mit einem entsprechenden Reagenz vorbehandelt werden (z.B. Glas/Quarz-Fläche):



Es können auch physikalische Wechselwirkungen auftreten, die das Molekül an die Oberfläche binden (Physisorption). Beispiele dafür sind Moleküle, die mit der Langmuir-Blodgett-Methode als monomolekulare Filme auf Oberflächen aufgebracht werden können. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Ankergruppe als

Polymer auszubilden. Dann sind mehrere (Spacer-Photochrom-Kopfgruppe) Systeme an eine Polymerhauptkette gebunden. Diese Hauptkette wirkt dann als Ankergruppe. Wobei die Anbindung an die Oberfläche über physikalische Effekte erfolgt (Beispiel: ionische/elektrostatische oder Van der Waals-Wechselwirkung). Einige Vertreter solcher Polymere können ebenfalls mit der Langmuir-Blodgett-Methode aufgebracht werden. Als Beispiele seien genannt:

wobei die obigen mit Azobenzol funktionalisierten Polyglutamate

- a) Poly(5-(x-(4-(4-hexylphenylazo)phenoxy)ethyl)-L-Glutamat, und
- b) Poly(5-(2-(4-(4-decyloxyphenylazo)phenoxy)ethyl)-L-Glutamat sind.

Bei den gut bekannten Azobenzolderivaten geht man von einer unidirektionalen, homöotropen Ausgangsorientierung der Orientierungsschicht der LC-Zelle aus. Man verwendet LC-Mischungen mit (positiver) dielektrischer Anisotropie und pleochroitische Farbstoffe bzw. Farbstoffmischungen, die in der

LC-Mischung löslich sind. Beispiele für die LC-Mischung ist ZLI1840 von Merck und der Farbstoff G313 (2,5 %) (Hersteller ist z.B. die Firma Merck), mit maximaler Absorption bei 666 nm. Im Aus-Zustand (ohne Belichtung) erscheint diese Zelle hell. Im Ein-Zustand (mit Belichtung) erscheint die Zelle grün.

Andere Guest-Host-Flüssigkristallzellen sind auch möglich, die obige Kombination ist daher nur ein Beispiel. Vor allem durch eine andere Farbstoffmischung kann der Farbeindruck verändert werden. So ergeben 2,5 % des Farbstoffes M137 (max. Absorption bei 637 nm) (Hersteller ist z.B. die Firma Merck) in ZLI1840 (Hersteller ist z.B. die Firma Merck) eine blaue Transmissionsfarbe. Eine weitere Kombination ist die Verwendung der Flüssigkristall DON-103 (Hersteller ist z.B. die Firma Rolic) in Kombination mit dem Farbstoff LCD-118 (Hersteller ist z.B. die Firma Merck).

Für den höchstmöglichen Kontrast sollte man einen Polarisator verwenden, dessen Ausrichtung der unidirektionalen Orientierung der Orientierungsschicht angepaßt ist.

Die Schaltzeiten des Effektes bewegen sich im Minutenbereich. Durch Veränderung der molekularen Parameter, etwa der Verlängerung des Spacers oder der Verstärkung der Wechselwirkung zwischen Flüssigkristall und der photochromen Einheit (polare Gruppe im Zentrum des Flüssigkristall-Moleküls), kann die Schaltzeit verkürzt werden.

## Patentansprüche:

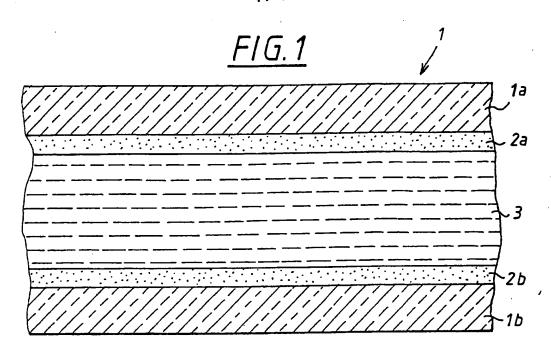
1. Durchsichtkörper mit zwei äußeren transparenten Abschlußkörpern, welche ein zwischen ihnen angeordnetes Volumen mit Flüssigkristallen und eingelagerten Farbstoffen umschließen (Guest-Host-Zelle), und jeweils einer Orientierungsschicht aus organischen Molekülen bzw. Polymeren auf der inneren Oberflächen der Abschlußkörper, dadurch gekennzeichnet, daß die Orientierungsschichten aus photochromen Molekülen bzw. Polymeren aufgebaut sind, welche nach dem Command-Surface-Effekt (insbesondere mit Cis-Trans-Isomerisierung) das Volumen der Flüssigkristalle schalten, und daß in den Flüssigkristalle Farbstoffmoleküle gelöst sind, welche auf das Sonnenlichtspektrum und, der visuellen Spektralempfindlichkeit des menschlichen Auges bzw. auf die Spektralempfindlichkeit eines Gerätes hinter den Durchsichtkörpern abgestimmt sind.

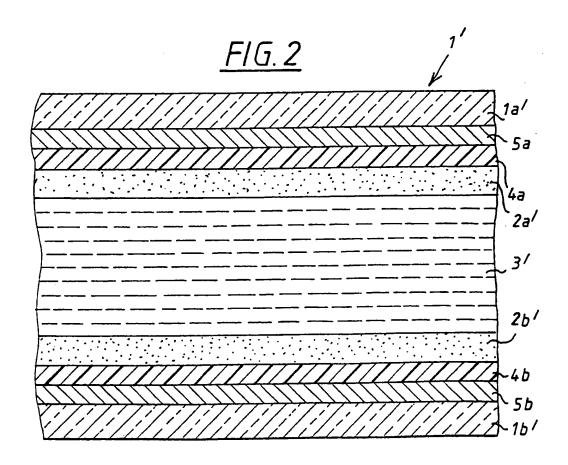
- Durchsichtkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der transparenten Elektrode und der Orientierungsschicht eine Isolationsschicht angeordnet ist.
- Durchsichtkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Isolationsschicht aus SiO<sub>2</sub> aufgebaut ist.
- 4. Durchsichtkörper nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die Orientierungsschicht aus azobenzol- oder stilbenhaltigen Molekülen (oder Polymeren) aufgebaut ist.
- 5. Durchsichtkörper nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristalle nematische Flüssigkristalle sind.

6. Durchsichtkörper nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die Abschlußkörper aus Kunststoff sind.

- 7. Durchsichtkörper nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die Abschlußkörper aus Glas sind.
- 8. Durchsichtkörper nach einem der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß unterhalb der Orientierungsschicht eine Kopplungsschicht mit Ankergruppen angebracht ist.
- 9. Durchsichtkörper nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchsichtkörper eine Linse für eine Sonnenbrille ist.

1/1





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FP 97/05749

|                                      |  | 101/21 9/   | ,  |
|--------------------------------------|--|---|--|
| A. CLASSIF<br>IPC 6                  | FICATION OF SUBJECT MATTER G02F1/1337 G02F1/139 G02C   | 7/10 A61F9/06   |  |
| According to                         | International Patent Classification (IPC) or to both national c  | lassification and IPC   |  |
| B. FIELDS                            | SEARCHED   |   |  |
| Minimum doo                          | cumentation searched (classification system followed by clas GO2F GO2C A61F  | sification symbols)   |  |
| Documentation                        | on searched other than minimumdocumentation to the extent  | t that such documents are included in the fields se   | arched   |
| Electronic da                        | ata base consulted during the international search (name of d  | data base and, where practical, search terms used   |  |
| C. DOCUME                            | INTS CONSIDERED TO BE RELEVANT   |   |  |
| Category *                           | Citation of document, with indication, where appropriate, of   | the relevant passages   | Relevant to claim No.  |
| A                                    | WU C -S ET AL: "LIQUID-CRYST<br>SWITCHABLE POLARIZERS FOR SEN<br>PROTECTION"<br>APPLIED OPTICS,  |   | 1  |
|                                      | vol. 34, no. 31, 1 November 1 pages 7221-7227, XP000535556 see the whole document  | 995,  |  |
| A                                    | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 290 (P-1549) & JP 05 019260 A (VICTOR OF January 1993, see abstract   | JAPAN), 29  | 1  |
| A                                    | US 5 296 321 A (KAWANISHI) 22 see column 6, line 29 - colum  |   | 1  |
|                                      |  | -/  |  |
|                                      |  | <u> </u>  |  |
| X Funni                              | er documents are listed in the continuation of box C.  | X Patent family members are listed  | in annex.  |
| "A" documer<br>conside               | egories of cited documents :<br>nt defining the general state of the art which is not<br>ared to be of particular relevance  | "T" later document published after the inte<br>or priority date and not in conflict with<br>cited to understand the principle or th<br>invention                          | the application but  |
| filing da<br>"L" documen<br>which is | ocument but published on or after the International<br>ate  nt which may throw doubts on priority claim(s) or<br>s cited to establish the publicationdate of another<br>or other special reason (as specified) | "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or canno involve an inventive step when the do"Y" document of particular relevance; the              | t be considered to<br>cument is taken alone<br>claimed invention |
| "O" documer other m                  | nt referring to an oral disclosure, use, exhibition or   | cannot be considered to involve an in<br>document is combined with one or m<br>ments, such combination being obvio<br>in the art.  *8" document member of the same patent | ore other such docu-<br>us to a person skilled                   |
|                                      | ictual completion of theinternational search   | Date of mailing of the international sea  | <del></del>  |
| 18                                   | 3 February 1998  | 04/03/1998  |  |
| Name and m                           | lailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,   | Authorized officer  Diot, P   |  |
|                                      | Fax: (+31-70) 340-3016   | ן טוטנ, ו   |  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 97/05749

| C /Continu | PCT/EP 97/05749  |             |                       |  |  |
|------------|--|-------------|-----------------------|--|--|
| ategory *  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | <del></del> | Relevant to claim No. |  |  |
|            |  |             | <del> </del>          |  |  |
|            | KNOBLOCH H ET AL: "Command surface induced switching of the optical properties of liquid crystalline thin film structures"  2ND JAPAN-FRANCE JOINT FORUM (JFJJF'2) ON ORGANIC MATERIALS AND OPTOELECTRONIC DEVICES, PARIS, FRANCE, 23-24 NOV. 1995, vol. 81, no. 2-3, ISSN 0379-6779, SYNTHETIC METALS, 15 AUG. 1996, ELSEVIER, SWITZERLAND, pages 297-300, XP002056114 see the whole document |             | 1                     |  |  |
|            | ~-~~   |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |
|            |  |             | ,                     |  |  |
|            | •  |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |
|            |  | •           |                       |  |  |
|            | ·  |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |
| i          |  |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |
|            | ·  |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |
|            | •  |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |
|            |  |             |                       |  |  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/EP 97/05749

| Pate<br>cited in | ent document<br>n search repo | ert | Publication.<br>date |    | Patent family member(s) |   | Publication date |   |
|------------------|-------------------------------|-----|----------------------|----|-------------------------|---|------------------|---|
| US 5             | 5296321                       | A   | 22-03-94             | JP | 3036527                 | A | 18-02-91         |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  | İ |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  | , |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  | , |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  | ů.                            |     |                      | •  | •                       | • | _                |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
| •                |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    | •                       |   | ÷                |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    | •                       |   |                  |   |
|                  |                               |     |                      |    |                         |   | •                |   |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. .ationales Aktenzeichen PCT/EP 97/05749

| A. KLASS<br>IPK 6     | ifizierung des ammeldungsgegenstandes<br>G02F1/1337 G02F1/139 G02C7/10  | A61F9/06  |  |
|-----------------------|---|---|--|
| Nach der In           | sternationalen Patent klassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas  | ssilikation und der IPK   |  |
| B. RECHE              | RCHIERTE GEBIETE  |   |  |
|                       | rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo<br>GO2F GO2C A61F   | ole )   |  |
|                       | rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so  |   | :  |
| Während de            | er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N  | lame der Datenbank und evil. verwendete S   | uchbegriffe)   |
|                       | SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  |   |  |
| Kategorie*            | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabo  | e der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr.   |
| A                     | WU C -S ET AL: "LIQUID-CRYSTAL-B<br>SWITCHABLE POLARIZERS FOR SENSOR<br>PROTECTION"<br>APPLIED OPTICS.  | BASED   | 1  |
|                       | Bd. 34, Nr. 31, 1.November 1995,<br>Seiten 7221-7227, XP000535556<br>siehe das ganze Dokument   |   |  |
| A                     | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 290 (P-1549) & JP 05 019260 A (VICTOR OF JAPA 29.Januar 1993, siehe Zusammenfassung  | AN),  | 1  |
| <b>A</b>              | US 5 296 321 A (KAWANISHI) 22.Mār<br>siehe Spalte 6, Zeile 29 - Spalte<br>Zeile 28  | e 10,   | 1  |
|                       | -   | -/  |  |
|                       | ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu   | X Siehe Anhang Patendamilie   | · - · · · · · · · · · · · · · · · · · ·  |
|                       | ehmen   | "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem  | internationalen Asmeldedetum   |
| "A" Veröffe<br>aber n | e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,<br>icht als besonders bedeutsam anzusehen ist                                      | oder dem Priontätsdatum veröffentlicht<br>Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur<br>Erlindung zugrundeliegenden Prinzips | worden ist und mit der<br>zum Verständnis des der                              |
| Anme                  | Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen<br>dedatum veröffentlicht worden ist<br>ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-                            | Theorie ängegeben ist  "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann allein aufgrund dieser Veröffentlich                |  |
| scheir<br>ander       | ien zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer<br>en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden<br>ier die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie | erfinderischer Tätinkeit heruhend betra   | chtet werden<br>itung; die beanspruchte Erlindung                              |
| eine B                | führt)<br>ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,<br>lenutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach        | werden, wenn die Veröffentlichung mit-<br>Veröffentlichungen dieser Kategorie in<br>diese Verbindung für einen Fachmann   | einer oder mehreren anderen<br>Verbindung gebracht wird und<br>naheliegend ist |
| dem b                 | eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>Abschlusses der internationalen Recherche   | "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben<br>Absendedatum des internationalen Re-                                      | <del></del>  |
| 1                     | 8.Februar 1998  | 04/03/1998  |  |
| Name und f            | Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2   | Bevollmächtigter Bediensteter   |  |
|                       | NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fav. (-31-70) 340-3018   | Diot, P   |  |

1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. ..ationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05749

|                           |  | CT/EP 97 | 7/05/49            |
|---------------------------|--|----------|--------------------|
| C.(Fortsetz<br>Kategorie* | ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweil erforderlich unter Angabe der in Betracht kommende   | - Toile  | Betr. Anspruch Nr. |
| ·····                     | Source and the second state of the second se |          | Bett. Adapted 111. |
| A                         | KNOBLOCH H ET AL: "Command surface induced switching of the optical properties of liquid crystalline thin film structures"  2ND JAPAN-FRANCE JOINT FORUM (JFJJF'2) ON ORGANIC MATERIALS AND OPTOELECTRONIC DEVICES, PARIS, FRANCE, 23-24 NOV. 1995, Bd. 81, Nr. 2-3, ISSN 0379-6779, SYNTHETIC METALS, 15 AUG. 1996, ELSEVIER, SWITZERLAND, Seiten 297-300, XP002056114 siehe das ganze Dokument   |          | 1                  |
|                           |  |          |                    |
|                           |  |          |                    |
|                           |  |          | ,                  |
|                           |  |          |                    |
|                           |  |          |                    |
|                           |  |          |                    |
|                           |  |          |                    |
|                           |  |          |                    |
|                           |  |          |                    |
|                           |  |          |                    |
|                           |  |          |                    |
|                           |  |          |                    |
|                           |  |          |                    |
|                           |  |          |                    |
|                           |  |          |                    |
|                           | •  |          |                    |
|                           |  |          |                    |
|                           |  |          |                    |
|                           |  |          |                    |
|                           |  |          |                    |
|                           |  |          |                    |
|                           |  |          |                    |
|                           |  |          |                    |

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Ints...utionales Aktenzeichen Angaben zu Veroffentlichungen, die zur selben Patentfamilie genören PCT/EP 97/05749 Mitglied(er) der Patentfamilie Im Recherchenbericht Datum der angeführtes Patentdokument Veröffentlichung Veröffentlichung 3036527 A US 5296321 A 22-03-94 JP 18-02-91